

jp2001139509/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO
ACCESSION NUMBER: 2001-139509 JAPIO
TITLE: METHOD FOR PRODUCTION OF UNSATURATED COMPOUND BY
THERMAL DECOMPOSITION REACTION
INVENTOR: OKAZOE TAKASHI; WATANABE KUNIO; TATEMATSU SHIN; SATO
MASAKUNI; MUROFUSHI HIDENOBU
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 2001139509	A	20010522	Heisei	C07C041-18

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 2000-166773 20000602
ORIGINAL: JP2000166773 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1999-246154 19990831
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 2001
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C07C041-18
SECONDARY: C07C043-17; C07C067-283; C07C069-63; C08F016-24;
C08F034-00
ADDITIONAL: C07B061-00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an unsaturated compound useful as a fluoroplastic(s) raw material, etc., in a high yield in a short process.
SOLUTION: A compound represented by formula (B) $CF(OR_2)=CR_3R_4$, e.g. $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$, etc., is obtained by the thermal decomposition reaction of a compound represented by formula (A) $R_1COOCF_2CF(OR_2)CXR_3R_4$, e.g. $CF_3(CF_3CF_2CF_2O)CFCOOCF_2CF(OCF_2CF_2CF_3)CF_3$, etc. (wherein R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are each fluorine atom, a perfluoroalkyl group or a perfluoro (an ethereal oxygen-containing alkyl group); and X is a halogen atom).
COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-139509

(P2001-139509A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 41/18		C 0 7 C 41/18	4 H 0 0 6
43/17		43/17	4 H 0 3 9
67/283		67/283	4 J 1 0 0
69/63		69/63	
C 0 8 F 16/24		C 0 8 F 16/24	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-166773(P2000-166773)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成12年6月2日 (2000.6.2)	(72) 発明者	岡添 隆 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-246154	(72) 発明者	渡邊 邦夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(32) 優先日	平成11年8月31日 (1999.8.31)	(74) 代理人	100098800 弁理士 長谷川 洋子
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 熱分解反応による不飽和化合物の製造方法

(57) 【要約】

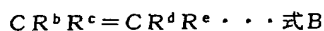
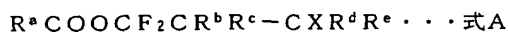
【課題】 フッ素樹脂原料等として有用な不飽和化合物を短い工程で高収率で製造する。

【解決手段】 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ 等の $\text{R}^1\text{COOCF}_2\text{CF}(\text{OR}^2)-\text{CXR}^3\text{R}^4$ (式A) の熱分解反応により、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 等の $\text{CF}(\text{OR}^2)=\text{CR}^3\text{R}^4$ (式B) を得る [R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立にフッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル基) 等であり、Xはハロゲン原子]。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下式 A で表される化合物の熱分解反応による下式 B で表される不飽和化合物の製造方法。

【化 1】



ただし、

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e ：それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、熱分解反応により変化しない 1 価有機基を示す。また、 R^b 、 R^c 、 R^d 、および R^e から選ばれる 2 つは互いに連結して熱分解により変化しない 2 価有機基を形成し、残余の 2 つは、互いに連結して熱分解により変化しない 2 価有機基を形成していてもよく、あるいはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、熱分解反応により変化しない 1 価有機基であつてもよい。

X：ハロゲン原子。

【請求項 2】 式 B で表される不飽和化合物とともに下式 C で表される化合物を得る請求項 1 に記載の製造方法。

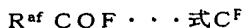
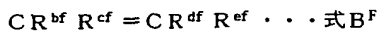
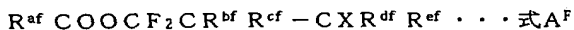
【化 2】 $R^a \text{COF} \cdots \text{式 C}$

ただし、 R^a は上記と同じ意味を示す。

【請求項 3】 R^a が $-\text{CR}^b \text{R}^c - \text{CXR}^d \text{R}^e$ (ただし、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、および X は上記の定義と同じ。) である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 式 A で表される化合物が下式 A' で表される化合物であり、式 B で表される不飽和化合物が下式 B' で表される不飽和化合物であり、式 C で表される化合物が下式 C' で表される化合物である請求項 1、2、または 3 に記載の製造方法。

【化 3】



ただし、

R^{af} ：フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基。

R^{bf} 、 R^{cf} 、 R^{df} 、 R^{ef} ：それぞれ独立に、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基。または、 R^{bf} 、 R^{cf} 、 R^{df} 、 R^{ef} から選ばれる 2 つは互いに連結して、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキレン) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン)) 基を形成し、残余の 2 つは、互いに連結して、ペルフルオロアルキレ

ン基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキレン) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン)) 基を形成していてもよく、あるいは、それぞれ独立に、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基であつてもよい。

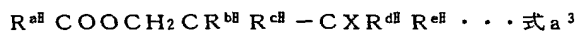
X：ハロゲン原子。

【請求項 5】 R^{af} が $-\text{CR}^{bf} \text{R}^{cf} - \text{CXR}^{df} \text{R}^{ef}$ (ただし、 R^{bf} 、 R^{cf} 、 R^{df} 、 R^{ef} 、および X は上記と同じ意味を示す。) である請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】 R^{bf} 、 R^{cf} 、 R^{df} 、 R^{ef} のうち少なくとも一つが、ペルフルオロアルコキシル基またはペルフルオロ (部分クロロアルコキシル) 基である請求項 4 または 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 式 A' で表される化合物が、下式 a' で表される化合物を液相中でフッ素化することにより製造した化合物である請求項 4、5 または 6 に記載の製造方法。

【化 4】



ただし、

R^{ab} ： R^{af} に対応する基であり、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、および部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基から選ばれる基、該基中の水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基、該基中の炭素-炭素単結合の 1 個以上が炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合に置換された基、または水素原子。

R^{bb} 、 R^{cb} 、 R^{db} 、 R^{eb} ： R^{bb} は R^{bf} に、 R^{cb} は R^{cf} に、 R^{db} は R^{df} に、 R^{eb} は R^{ef} に対応する基であり、それぞれ独立に、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、および部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基から選ばれる基、該基中の水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基、該基中の炭素-炭素単結合の 1 個以上が炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合に置換された基、水素原子、またはフッ素原子。または、 R^{bb} 、 R^{cb} 、 R^{db} 、 R^{eb} から選ばれる 2 つは互いに連結して、アルキレン基、エーテル性酸素原子含有アルキレン基、部分クロロアルキレン基、および部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン) 基から選ばれる基、該基中の水素原子の 1 個以上がフッ素原子に置換された基、または該基中の炭素-炭素単結合の 1 個以上が炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合に置換された基であり、残余の 2 つは、互いに連結して、アルキレン基、エーテル性酸素原子含有アルキレン基、部分クロロアルキレン基、および部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン) 基から選ばれる基、該基中の水素原子の 1

個以上がフッ素原子に置換された基、または該基中の炭素-炭素単結合の1個以上が炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合に置換された基であってもよく、あるいは、それぞれ独立に、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基から選ばれる基、該基中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基、該基中の炭素-炭素単結合の1個以上が炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合に置換された基、水素原子、またはフッ素原子であってもよい。

X：ハロゲン原子。

【請求項8】式Aで表される化合物の沸点が350℃以下（常圧）である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】式Aで表される化合物を250℃超～450℃に加熱することにより熱分解反応を行う請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】気相反応により熱分解反応を行う請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】ガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩の存在下に熱分解反応を行う請求項10に記載の製造方法。

【請求項12】請求項1～11のいずれかに記載の方法で製造した式Bで表される不飽和化合物、または該不飽和化合物と該不飽和化合物と重合しうる重合性単量体、を重合することを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項13】請求項12に記載の製造方法で製造した重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有用な樹脂原料となりうる不飽和化合物の製造方法および該不飽和化合物を用いた重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）等の不飽和化合物は、フッ素樹脂の原料モノマーとして有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有することから、広い分野で使用される。従来よりペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）は、ペルフルオロエポキシド類の二量化反応、または、ペルフルオロアルカン酸フルオリドをアルカリ金属フッ化物の存在下にペルフルオロエポキシド類と反応させてペルフルオロ（2-アルコキシアルカン酸）フルオリド類とし、これを熱を加える反応により工業的に製造される。

【0003】また、エステル結合を熱により分解する反応によりペルフルオロ化合物を製造する方法としては、炭素数16以上のペルフルオロ化されたアルキルエステル化合物を加熱して酸フルオリド化合物を得る方法が知

られる（J. Am. Chem. Soc., 120, 7117 (1998)）。また、ペルフルオロ（2-アルコキシアルカン酸）フルオリドを加熱してペルフルオロ（アルケニルエーテル）を得る反応も知られる（Methods of Organic Chemistry, 4, Vol. 10b, Part 1, p. 703等）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のペルフルオロ（アルキルアルケニルエーテル）の製造方法は、反応の制御が難しく、原料の価格が高く、工業的製造方法としては、経済的に不利である問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、安価に入手可能な化合物を原料として一工程で不飽和化合物を得る製造方法を提供する目的でなされた下記発明である。

【0006】すなわち本発明は、下式Aで表される化合物の熱分解反応による下式Bで表される不飽和化合物の製造方法を提供する。

【0007】

【化5】

$R^aCOOCF_2CR^bR^c-CXR^dR^e \cdots$ 式A

$CR^bR^c=CR^dR^e \cdots$ 式B

【0008】ただし、

R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e ：それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、熱分解反応により変化しない1価有機基を示す。また、 R^b 、 R^c 、 R^d 、および R^e から選ばれる2つは互いに連結して熱分解により変化しない2価有機基を形成し、残余の2つは、互いに連結して熱分解により変化しない2価有機基を形成していてもよく、あるいはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、熱分解反応により変化しない1価有機基であってもよい。

【0009】X：ハロゲン原子。

【0010】

【発明の実施の形態】本明細書における有機基とは、炭素原子を必須とする基をいい、飽和、不飽和のいずれの構造のものも含む。有機基としては、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン炭化水素基、またはハロゲン（ヘテロ原子含有炭化水素）基が好ましい。

【0011】炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基中には、炭素-炭素結合として、単結合、二重結合、または三重結合が存在していてもよい。脂肪族炭化水素基は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または環構造を部分的に有する構造のいずれであってもよい。

【0012】飽和有機基とは、該基中の炭素-炭素結合が単結合のみからなる基をいう。該基中にはC=OやS=O等の不飽和結合が存在していてもよい。

【0013】飽和有機基としては、飽和炭化水素基が好ましい。1価飽和炭化水素基としては、アルキル基、シ

クロアルキル基や、シクロアルキル部分を有する1価飽和炭化水素基（シクロアルキルアルキル基等）が挙げられる。2価飽和炭化水素基としては、アルキレン基、シクロアルキレン部分を有する基、シクロアルキル部分を有する2価飽和炭化水素基（シクロアルキルアルキレン基等）が挙げられる。

【0014】アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が特に好ましい。シクロアルキル基としては、3～6員環のシクロアルキル基、または該シクロアルキル基の水素原子の1個以上がアルキル基で置換された基が好ましい。シクロアルキルアルキル基としては、炭素数1～3のアルキル基の水素原子の1個が前記シクロアルキル基で置換された基が好ましく、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。

【0015】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましく、とりわけフッ素原子または塩素原子が好ましい。

【0016】ハロゲン炭化水素基とは、上記炭化水素基中に存在する水素原子の1個以上がハロゲン原子によって置換された基をいう。ハロゲン炭化水素基中には水素原子が存在していても存在しなくてもよい。ハロゲン炭化水素基におけるハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましい。また、炭化水素基中に存在する水素原子の一部がハロゲン原子によって置換された基を、部分ハロゲン炭化水素基という。部分ハロゲン炭化水素基中には、水素原子が存在する。また、ペルハロゲン炭化水素基とは、基中に存在する水素原子の全てがハロゲン原子によって置換された基をいう。ペルハロゲン炭化水素基中には水素原子は存在しない。ハロゲン基およびペルハロゲン基中に存在するハロゲン原子は、1種であっても2種以上であってもよい。

【0017】ハロゲン1価飽和炭化水素基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、部分的に環構造を有していてもよく、フルオロアルキル基またはフルオロ（部分クロロアルキル）基等が挙げられる。ハロゲン1価炭化水素基の炭素数は1～20が好ましい。ペルハロゲン1価飽和炭化水素基としては、ペルフルオロアルキル基またはペルフルオロ（部分クロロアルキル）基（すなわち、部分クロロアルキル基中の水素原子の全てがフッ素化された基）が好ましい。ハロゲン1価炭化水素基の炭素数は1～20が好ましい。これらの基の具体例としては、以下の例示中に記載した基が挙げられる。

【0018】ハロゲン2価飽和炭化水素基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、部分的に環構造を有していてもよく、フルオロアルキレン基またはフルオロ（部分クロロアルキレン）基が好ましい。ペルハロゲン2価飽和炭化水素基としては、ペルフルオロア

ルキレン基、またはペルフルオロ（部分クロロアルキレン）基（すなわち、部分クロロアルキレン基中の水素原子の全てがフッ素化された基）が挙げられる。

【0019】ヘテロ原子含有炭化水素基としては、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子等のヘテロ原子と、炭素原子と、水素原子とからなる基をいう。そして、ヘテロ原子は、ヘテロ原子そのものであっても、ヘテロ原子が結合してヘテロ原子団となっていてよい。ヘテロ原子およびヘテロ原子団は、いずれも熱分解反応によって変化しないものが好ましく、ヘテロ原子としては、エーテル性酸素原子（ $-O-$ ）、チオエーテル性硫黄原子（ $-S-$ ）、 $=O$ 、 $\equiv N$ 等が挙げられ、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が特に好ましい。ヘテロ原子含有炭化水素基の炭素数は1～20が好ましい。ヘテロ原子含有炭化水素基としては、前記炭化水素基の炭素-炭素原子間に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が挿入された基、または前記炭化水素基中の炭素原子にヘテロ原子が結合した基、または前記炭化水素基の結合末端の炭素原子に2価ヘテロ原子または2価ヘテロ原子団が結合した基が好ましい。ヘテロ原子含有基としては、化合物の有用性の点からエーテル性酸素原子含有基が特に好ましく、特に結合末端にエーテル性酸素原子が存在する基が好ましい。

【0020】ヘテロ原子含有1価炭化水素基としては、入手しやすさ、製造しやすさ、および生成物の有用性の点から、エーテル性酸素原子含有アルキル基が好ましく、アルコキシアルキル基またはアルコキシル基が特に好ましい。ヘテロ原子含有2価炭化水素基としては、ヘテロ原子含有1価炭化水素基中の水素原子1個が結合手になった基であり、エーテル性酸素原子含有アルキレン基が好ましい。

【0021】ハロゲン（ヘテロ原子含有炭化水素）基としては、フルオロ（ヘテロ原子含有炭化水素）基またはフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有炭化水素））基が好ましい。ハロゲン（ヘテロ原子含有炭化水素）基の炭素数は1～20が好ましい。ペルハロゲン（ヘテロ原子含有炭化水素）基としては、ペルフルオロ（ヘテロ原子含有炭化水素）基またはペルフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有炭化水素））基が好ましい。

【0022】ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基としては、フルオロ（ヘテロ原子含有アルキル）基またはフルオロ（部分クロロ（ヘテロ原子含有アルキル））基が好ましい。ペルハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭化水素）基としては、ペルフルオロ（アルコキシル）基またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基が好ましい。

【0023】ハロゲン（ヘテロ原子含有2価飽和炭化水素）基としては、ハロゲン（ヘテロ原子含有1価飽和炭

化水素) 基中の水素原子 1 個が結合手になった基であり、フルオロ (エーテル性酸素原子含有 2 価アルキレン) 基、フルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有 2 価アルキレン)) 基が好ましい。ペルハロゲノ (ヘテロ原子含有 2 価飽和炭化水素) 基としてはペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有 2 価アルキレン) 基、ペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有 2 価アルキレン)) 基が好ましい。

【0024】これらの基の例としては、後述する具体的な化合物中に具体的に示される。

【0025】本発明においては化合物 (式 A) の熱分解反応を行う。本発明の熱分解反応は、化合物 (式 A) が含フッ素化合物である場合に特に有用であり、かつ効率的に進行しうることから、式 A 中の R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e は、フッ素原子、または、熱分解反応により変化しないペルフルオロ 1 価有機基であるか、または R^b 、 R^c 、 R^d 、および R^e から選ばれる 2 つが互いに連結して、熱分解により変化しないペルフルオロ 2 価有機基であるのが好ましい。 R^b 、 R^c 、 R^d 、および R^e から選ばれる 2 つが互いに連結して、熱分解により変化しないペルフルオロ 2 価有機基を形成している場合の残余の 2 つは、互いに連結して、熱分解により変化しないペルフルオロ 2 価有機基を形成するか、または、フッ素原子、または、熱分解反応により変化しないペルフルオロ 1 価有機基であるのが好ましい。また R^a は熱分解反応により変化しないペルフルオロ 1 価有機基であるのが好ましい。

【0026】熱分解により変化しない有機基とは、本発明における熱分解反応の前後において、その化学構造が変化しない有機基をいう。熱分解反応により変化しない有機基としては、該基中に、「 $\text{COOCF}_2\text{C}-\text{C}-\text{X}^a$ 」(ここで、 X^a はハロゲン原子) なる構造が存在しない基、熱分解の反応条件で化学的に不安定な構造を持たない基、が挙げられる。たとえば、炭化水素基またはハロゲノ炭化水素基は、通常は熱分解により変化しない基である。ヘテロ原子含有炭化水素基またはハロゲノ (ヘテロ原子含有炭化水素) 基は、該基中のヘテロ原子またはヘテロ原子団が熱分解反応により変化しないものである場合、通常は熱分解により変化しない基である。熱分解反応の前後において、化学構造が変化しない有機基に関する上記説明は、該有機基が 1 価であっても 2 価であってもあてはまる。

【0027】熱分解反応により変化しない有機基としては、ペルフルオロ飽和炭化水素基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有飽和炭化水素) 基、ペルフルオロ (部分クロロ飽和炭化水素) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有炭化水素)) 基が好ましい。

【0028】 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e が熱分解反応により変化しない 1 価有機基である場合の炭素原子数は 1

~20 が好ましい。該基としては、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基が好ましい。

【0029】 R^b 、 R^c 、 R^d 、および R^e から選ばれる 2 つが互いに連結して、熱分解反応によって変化しない 2 価有機基を形成している場合の炭素数は 1~20 が好ましい。該 2 価有機基は 1 つであっても 2 つであってもよく、1 つであるのが好ましい。残余の 2 つの基は、それぞれペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基であるのが好ましい。

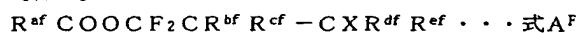
【0030】熱分解反応により変化しない 2 価有機基としては、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロ (部分クロロアルキレン) 基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン) 基、ペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン)) 基が好ましい。

【0031】 X は、化合物 (式 A) の入手しやすさの点からはフッ素原子であるのが好ましいが、熱分解反応のしやすさの点からは塩素原子が好ましい。

【0032】化合物 (式 A) としては、下記化合物 (式 A^f) が好ましい。

【0033】

【化 6】



【0034】ただし、

R^{af} : フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基。

【0035】 R^{bf} 、 R^{cf} 、 R^{df} 、 R^{ef} : それぞれ独立に、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキル) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキル)) 基。または、 R^{bf} 、 R^{cf} 、 R^{df} 、 R^{ef} から選ばれる 2 つは互いに連結して、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキレン) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン)) 基を形成し、残余の 2 つは、互いに連結して、ペルフルオロアルキレン基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン) 基、ペルフルオロ (部分クロロアルキレン) 基、またはペルフルオロ (部分クロロ (エーテル性酸素原子含有アルキレン)) 基を形成していてもよ

く、あるいは、それぞれ独立に、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基、ペルフルオロ（部分クロロアルキル）基、またはペルフルオロ（部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル））基であつてもよい。

【0036】X：式Aにおける意味と同じ意味。

【0037】本発明においては、化合物（式A）中のR^aの構造を適宜変更して効率的な製造方法とするのが好ましい。たとえば、化合物（式A）におけるR^aが-CR^bR^c-CXR^dR^e（ただし、R^b、R^c、R^d、R^e、およびXは上記の定義と同じ。）である場合には、熱分解反応による生成物が不飽和化合物（式B）となるため好ましい。この場合、反応の過程で生成しうる化合物（式C）は熱分解反応の条件で不飽和化合物（式B）に変換されるため、生成物が実質的に化合物（式B）のみとなり、生成物を分離精製する手間を省略できる。同様に化合物（式A^f）においてはR^{af}が-CR^{bf}R^{cf}-CXR^{df}R^{ef}（ただし、R^{bf}、R^{cf}、R^{df}、R^{ef}、およびXは上記の定義と同じ。）であるのが好ましい。

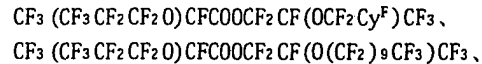
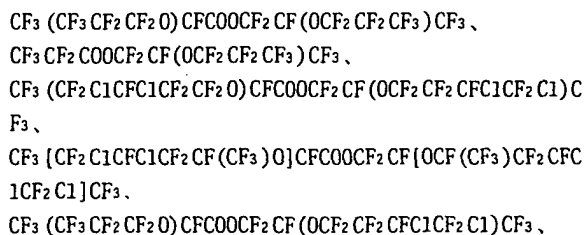
【0038】また、たとえば生成しうる化合物（式C）が、不飽和化合物（式B）と沸点差が大きくなるようにR^aを選択した場合（たとえば、R^aがフッ素原子である場合には、熱分解反応生成物の不飽和化合物（式B）と化合物（式C）との分離が容易であり好ましい。

【0039】さらに化合物（式A）としては、生成する不飽和化合物（式B）の有用性の点から、R^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれる1以上の基が末端にエーテル性酸素原子を有する基（たとえば、ペルフルオロ（アルコキシル基）またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基が好ましい。）であり、かつ、残余の基が存在する場合には該基がフッ素原子であるのが好ましい。とりわけR^b、R^c、R^d、R^eから選ばれるいずれか1つの基がペルフルオロ（アルコキシル基）またはペルフルオロ（部分クロロ（アルコキシル））基であり、かつ、残余の3つの基がフッ素原子であるのが好ましい。また、R^b、R^c、R^d、およびR^eが2価有機基を形成している場合には、該2価有機基の両結合末端がエーテル性酸素原子である場合が好ましい。

【0040】化合物（式A）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、以下においてCy^fはペルフルオロ（シクロヘキシル）基を示す。

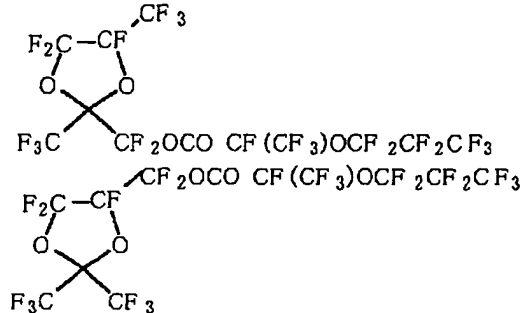
【0041】

【化7】



【0042】

【化8】



【0043】本発明においては、化合物（式A）の熱分解反応により不飽和化合物（式B）または、不飽和化合物（式B）とともに化合物（式C）を得る。本発明における熱分解反応とは、化合物（式A）を加熱することにより不飽和化合物（式B）が形成する反応をいう。

【0044】熱分解反応は、気相反応または液相反応で実施でき、気相反応で実施するのが効率的であり好ましい。そして、熱分解反応の方法および反応温度は、化合物（式A）の沸点や安定性により選択するのが好ましい。

【0045】さらに、化合物（式A）は、気相反応で熱分解反応を行いうる理由から、常圧における沸点が350℃以下であるのが好ましい。また、化合物（式A）の沸点は50℃以上であるのが好ましい。気相反応は、連続式反応で行うのが好ましい。連続式反応は、加熱した反応管中に気化させた化合物（式A）を通し、生成した不飽和化合物（式B）を出口ガスとして得て、これを凝縮し、連続的に回収する方法により実施するのが好ましい。

【0046】気相反応で熱分解を行う場合の反応温度は、化合物（式A）の構造により適宜変更されうるが、一般には150℃以上が好ましく、200℃～500℃が特に好ましく、とりわけ250℃超～450℃が好ましい。反応温度が高くなりすぎると、生成物の分解反応が起こり収率が低下するおそれがある。また、反応温度が低すぎると、化合物（式A）FCOCR^bR^c-CXR^dR^eの生成量が多くなり好ましくない。

【0047】また気相反応で熱分解反応を行う場合には、管型反応器を用いるのが好ましい。管型反応器を用いる場合の滞留時間は、空塔基準で0.1秒～10分程度が好ましい。反応圧力は特に限定されない。また、化合物（式A）が高沸点化合物の場合には、減圧下で反応を実施するのが好ましい。特に化合物（式A）が低沸点化合物である場合には、生成物の分解が抑制され、かつ反応率が高くなることから、加圧下で反応を実施するのが好ましい。

【0048】管型反応器を用いて気相反応を行う場合に

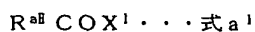
は、反応を促進させる目的で、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填するのが好ましい。アルカリ金属の塩またはアルカリ土類金属の塩としては、炭酸塩またはフッ化物が好ましい。ガラスとしては、一般的なソーダガラスが挙げられ、特にビーズ状にして流動性を上げたガラスビーズが好ましい。アルカリ金属の塩としては、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、炭酸カリウム、または炭酸リチウムが挙げられる。アルカリ土類金属の炭酸塩としては、炭酸カルシウム、フッ化カルシウムまたは炭酸マグネシウム等が挙げられる。さらに、反応管中にガラス、アルカリ金属の塩、またはアルカリ土類金属の塩を充填させる場合に、ガラスビーズや、炭酸ナトリウムの軽灰等であつて、粒径が100～250 μ m程度であるものを用いると、流動層型の反応形式を採用できることから特に好ましい。

【0049】気相反応においては、化合物(式A)の気化を促進する目的で、熱分解反応には直接は関与しない不活性ガスの存在下で反応を行うのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。不活性ガス量は化合物(式A)に対して0.01～50体積%程度が好ましい。不活性ガス量が多すぎると、生成物の回収率が低くなるおそれがあり好ましくない。一方、化合物(式A)の沸点が高い場合には、熱分解を液相反応で行ってもよい。

【0050】本発明の熱分解反応では不飽和化合物(式B)、または不飽和化合物(式B)とともに化合物(式C)が生成する。本発明の熱分解反応の生成物は不飽和化合物(式B)のみであっても、不飽和化合物(式B)と化合物(式C)の両方であってもよい。不飽和化合物(式B)および化合物(式C)中のR^a、R^b、R^c、R^d、およびR^eは、用いた化合物(式A)に対応する基である。

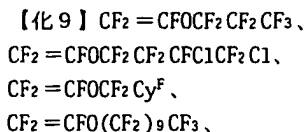
【0051】不飽和化合物(式B)としては、該化合物を重合させて重合体とする場合の重合しやすさの観点から、R^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれる1以上の基が結合末端にエーテル性酸素原子を有する基(たとえば、ペルフルオロ(アルコキシル基)またはペルフルオロ(部分クロロ(アルコキシル))基が好ましい。)であり、かつ、残余の基が存在する場合には該基がフッ素原子であるのが好ましく、とりわけR^b、R^c、R^d、およびR^eから選ばれるいずれか1つの基がペルフルオロ(アルコキシル基)またはペルフルオロ(部分クロロ(アルコキシル))基であり、かつ、残余の3つの基がフッ素原子であるのが特に好ましい。また、R^b、R^c、R^d、およびR^eが2価有機基を形成している場合には、該2価有機基の結合両末端がエーテル性酸素原子である場合が好ましい。

【0052】不飽和化合物(式B)の具体例としては、



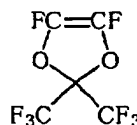
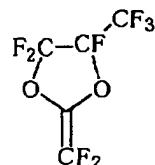
つぎの化合物が挙げられる。

【0053】



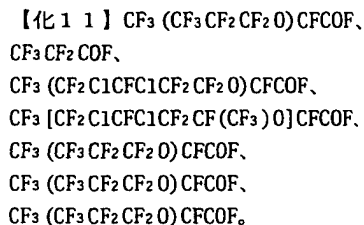
【0054】

【化10】



【0055】また化合物(式C)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0056】

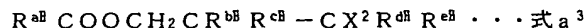


【0057】熱分解反応による生成物が実質的に不飽和化合物(式B)のみとなる場合を除き、熱分解反応の生成物は通常の方法で分離精製するのが好ましい。分離精製法としては、蒸留法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。不飽和化合物(式B)および化合物(式C)は、化合物(式A)よりも低分子量であり、通常は低沸点の化合物となることから、未反応の化合物(式A)は蒸留法により効率的に除去されう。

【0058】本発明の化合物(式A)の入手方法としては特に限定されず、市販化合物、公知の製造方法により製造された化合物を用いる。さらに化合物(式A)が化合物(式A^F)である場合には、化合物(式a¹)と化合物(式a²)とを反応させて製造されう化合物(式a³)を液相中でフッ素化することにより製造するのが好ましい。化合物(式A^F)を液相中で液相フッ素化反応により製造する方法は、原料(化合物(式a³))が安価であり、かつ、種々の構造のものが入手できる点で好ましい。

【0059】

【化12】



【0060】ただし、

R^{ab} : R^{af} に対応する基であり、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基から選ばれる基、該基中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基、該基中の炭素-炭素単結合の1個以上が炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合に置換された基、または水素原子。

【0061】 R^{bb} 、 R^{cb} 、 R^{db} 、 R^{eb} : R^{bb} は R^{bf} に、 R^{cb} は R^{cf} に、 R^{db} は R^{df} に、 R^{eb} は R^{ef} に対応する基であり、それぞれ独立に、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基から選ばれる基、該基中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基、該基中の炭素-炭素単結合の1個以上が炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合に置換された基、水素原子、またはフッ素原子。または、 R^{bb} 、 R^{cb} 、 R^{db} 、 R^{eb} から選ばれる2つは互いに連結して、アルキレン基、エーテル性酸素原子含有アルキレン基、部分クロロアルキレン基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン）基から選ばれる基、該基中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基、または該基中の炭素-炭素単結合の1個以上が炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合に置換された基であり、残余の2つは、互いに連結して、アルキレン基、エーテル性酸素原子含有アルキレン基、部分クロロアルキレン基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキレン）基から選ばれる基、該基中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基、または該基中の炭素-炭素単結合の1個以上が炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合に置換された基であってもよく、あるいは、それぞれ独立に、アルキル基、エーテル性酸素原子含有アルキル基、部分クロロアルキル基、および部分クロロ（エーテル性酸素原子含有アルキル）基から選ばれる基、該基中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基、該基中の炭素-炭素単結合の1個以上が炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合に置換された基、水素原子、またはフッ素原子であってもよい。

【0062】 X^1 : それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子。

【0063】 X^2 : X に対応する原子であり、 X がフッ素原子である場合には水素原子またはフッ素原子であり、 X がフッ素原子以外のハロゲン原子である場合には、該ハロゲン原子と同一のハロゲン原子。

【0064】化合物（式 A^{f} ）の R^{bf} 、 R^{cf} 、 R^{df} 、および R^{ef} 中にペルフルオロシクロヘキシル基やペルフルオロシクロヘキシル基が存在する化合物を得ようとする

場合には、 R^{bb} 、 R^{cb} 、 R^{db} 、 R^{eb} 中の対応する部分がフェニル基やフェニレン基である化合物（式 a^2 ）を用いてもよい。

【0065】化合物（式 a^1 ）と化合物（式 a^2 ）から化合物（式 a^3 ）を製造する反応は、通常のエステル化反応の条件がそのまま採用できる。化合物（式 a^3 ）のフッ素化反応は、液相中でフッ素（分子状フッ素）と反応させる方法で行うと、収率よく化合物（式 A^{f} ）を得ることができ、かつ、反応の制御が容易であることから好ましい。

【0066】液相中でフッ素と反応させる方法においては、液相中に化合物（式 a^3 ）を逐次導入する方法を採用するのが好ましい。フッ素は液相中にあらかじめ存在させてもよく、反応系中にフッ素ガスを逐次導入してもよく、フッ素ガスに対する化合物（式 a^3 ）量を調節しうる点から後者が好ましい。液相としては、C-H結合を含まずC-F結合を必須とする溶媒が好ましく、さらに、ペルフルオロアルカン類、または、塩素原子、窒素原子、および酸素原子から選ばれる1種以上の原子を構造中に有する公知の有機溶剤をペルフルオロ化した有機溶剤が好ましい。さらに溶媒としては、化合物（ a^3 ）の溶解性が高い溶媒を用いるのが好ましく、特に化合物（ a^3 ）を1質量%以上溶解しうる溶媒、特に5質量%以上溶解しうる溶媒を用いるのが好ましい。

【0067】液相として用いる溶媒としては、フッ素ガスが溶解し、かつ、フッ素ガスに対して不活性な溶媒から選択するのが好ましく、ペルフルオロアルカン類（商品名：FC-72等）、ペルフルオロエーテル類（商品名：FC-75、FC-77等）、ペルフルオロポリエーテル類（商品名：クライトックス、フォンブリン、ガルデン、デムナム等）、クロロフルオロカーボン類（商品名：フロンループ）、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン（たとえば、ペルフルオロトリアルキルアミン等）、不活性流体（商品名：フロリナート）、ペルハロゲノエステル化合物（たとえば、化合物（式 A^{f} ））、ペルフルオロエーテル類やクロロフルオロポリエーテル類等の末端が-COF基となった溶媒（たとえば、化合物（式C））が好ましい。さらに溶媒として化合物（式 A^{f} ）を選択した場合には、上記の条件を満足し、かつ、フッ素化反応後の生成物を分離する必要がないことから特に好ましい。液相に用いる溶媒の量は、化合物（式 a^3 ）に対して、5倍質量以上が好ましく、特に10～100倍質量が好ましい。

【0068】化合物（式 a^3 ）を液相中でフッ素と反応させる場合には、化合物（式 a^3 ）が液相中に十分に溶解しうるフッ素含量を有する化合物であり、かつ、気相反応を抑制できる程度以上に充分な分子量を有する化合物となるように、化合物（ a^3 ）の構造を調節するのが

好ましい。すなわち、液相としては、通常フッ素ガスを溶解しやすい溶媒を用いることから、該溶媒に溶けやすい化合物(式 a^3)としては含フッ素化合物であるのが好ましい。化合物(式 a^3)のフッ素含量は10質量%以上であるのが好ましく、10～86質量%であるのが特に好ましく、とりわけ30～76質量%であるのが好ましい。また、化合物(式 a^3)が十分な分子量を有することにより、フッ素化反応時に気相中に揮発して分解反応を起こすのを防ぎうることから、化合物(式 a^3)の分子量は200～1000であるのが好ましい。該化合物(式 a^3)としては、化合物(式 a^1)における R^{af} が R^{af} と同一基であるものが挙げられる。

【0069】フッ素化反応に用いるフッ素量は、化合物(式 a^3)中の水素原子に対して、フッ素原子の量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを仕込むのが好ましく、化合物(式 a^3)中の水素原子に対して1.5倍当量以上となるようにフッ素ガスを使用するのが選択率の点から特に好ましい。

【0070】フッ素化反応時には、HFの捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物(NaF 、 KF が好ましい)やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよい。さらに、フッ素化反応の後期に、フッ素ラジカルを発生しう化合物を添加したり反応系中に紫外線を照射することによりフッ素化反応生成物の収率を上げることができる。フッ素ラジカルを発生しう化合物としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物等が挙げられる。

【0071】本発明の製造方法によれば、所望の構造の不飽和化合物(式B)を一段の反応で収率よく製造できる。得られた不飽和化合物(式B)中には、重合性の不飽和基が存在することから、該化合物(式B)を重合させて、または化合物(式B)と化合物(式B)と重合しう重合性単量体を共重合させて、有用な重合体を製造できる。

【0072】化合物(式B)と重合しう重合性単量体としては、特に限定されず、公知の重合性単量体の中から選択されう。重合反応の手法も、公知の反応の手法をそのまま適用できる。たとえば化合物(式B)がペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)である場合、これと重合しう重合性単量体としては、 $CF_2=CF_2$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CH_2$ 等のフルオロエチレン類、 $CF_2=CHCF_3$ 等のフルオロプロピレン類、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH=CH_2$ や $CF_3CF_2CF_2CF_2CF=CH_2$ 等のパーフルオロアルキル基の炭素数が4～12の(パーフルオロアルキル)エチレン類、 $CH_3OC(=O)CF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ や $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 等のカルボン酸基やスルホン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテル類、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン等が挙げられる。

【0073】本発明により得られた重合体は、有用な樹

脂となりうる。また、化合物(B)が含フッ素化合物である場合に、これを重合させて得られる含フッ素重合体は、フッ素樹脂として有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有することから、広い分野で使用される。

【0074】

【作用】本発明における熱分解反応の反応機構は必ずしも明確ではないが、以下の二つの反応機構が考えられる。

【0075】(反応機構1) 化合物(式A)が分解して $FCOCR^bR^c-CXR^dR^e$ が生成し、これから $FCOX$ が脱離することにより不飽和化合物(式B)が生成する反応機構。

【0076】(反応機構2) 化合物(式A)が分解して $FCOCR^bR^c-CXR^dR^e$ が生成し、 $-COF$ 基がアルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の塩またはガラス表面と反応して $-COOM$ (M はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子またはケイ素原子)に変換され、これから二酸化炭素と MX が離脱することにより不飽和化合物(式B)が生成する反応機構。

【0077】該熱分解反応は化合物(式A)中に存在する $-COOCF_2C-CX-$ (X は式Aにおける意味と同じ意味)なる構造により起こりうる反応であり、該反応を利用することにより、種々の不飽和化合物(式B)を容易に製造できる。

【0078】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下において、リットルをL、ステンレスをSUS、ガスクロマトグラフィーをGC、ガスクロマトグラフィ質量分析計をGC-MSと記す。

【0079】

【例1】 $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$ の合成例
GC恒温槽中に内径3mm、長さ6mのSUS製カラムと平均粒径 $160\mu m$ の Na_2CO_3 (7g)を充填した内径3mm、長さ3mのSUS製カラムを直列に接続して設置し、恒温槽を $250^\circ C$ 、GCインジェクションを $150^\circ C$ に温度調節した。GCにはHeガスを $50 mL/min$ で流し、GC出口にはドライアイス/エタノールトラップを設置した。

【0080】後述の例5で得た $CF_3(CF_3CF_2CF_2OCF)CF_2OCF_2CF(OCF_2CF_2CF_3)CF_3$ (純度99%、 $50\mu L$)をインジェクションより注入したところ、 $CF_3(CF_3CF_2CF_2OCF)CF_2OCF$ は検出されず、 $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$ が定量的に生成していることが確認できた。生成物の $^{19}F-NMR$ ($564.6 MHz$ 、溶媒 $CDCl_3$ 、基準: $CFCl_3$)のピークは標品のそれと一致した。

【0081】

【例2】 $CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$ の合成例

内径20mm、長さ1mのSUS製カラムと平均粒径 $160\mu\text{m}$ の Na_2CO_3 を280g充填した内径45mm、高さ400mmのSUS製流動層反応器を直列に接続して塩浴内に設置し、塩浴内を 270°C に温度調節した。反応器には窒素ガスを $1520\text{mL}/\text{min}$ で流し、後述の例5で得た $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ (純度99%)を定量ポンプを用いて $60.2\text{g}/\text{時間}$ で1.8時間フィードした。反応器出口にはドライアイス/エタノールトラップを設置し、生成物を回収した。 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ は検出されず、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が収率80%で生成した。生成物の ^{19}F -NMR(564.6MHz 、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3)のピークは標品のそれと一致した。

【0082】[例3] 重合体の製造例

例2の方法で得た不飽和化合物を用いて、特開平6-340719に記載の方法と同様の方法で重合反応を行った。すなわち、内容積1.2Lのステンレス製反応容器を脱気し、水(470g)、 $\text{CF}_2\text{CHCF}_2\text{CHClF}$ (292g)、メタノール(19g)、例2の方法で得た $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (35g)、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (80g)を仕込んだ。温度を 50°C に保持して、重合開始剤としてジ(ペルフルオロブチル)ペルオキシドの1重量%ペルフルオロヘキサン溶液を仕込み、反応を開始させた。

【0083】反応中、系内に $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を導入し、反応圧力を $13.5\text{kg}/\text{cm}^2$ に保持した。重合開始剤は重合速度がほぼ一定になるように断続的に仕込み、合計で7cc仕込んだ。3.2時間後に125gの白色共重合体がスラリー状態として得られた。この共重合体は融点 307°C 、熱分解開始点 480°C であり、 340°C の成形温度で良好な圧縮成形品を与えた。成形品についての引張強度は $392\text{kg}/\text{cm}^2$ 、引張伸度は367%であった。

【0084】[例4] $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ の製造例
 $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CHCH}_2\text{OH}$ (16.5g)をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。 $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOF}$ (46.5g)を内温を $26\sim 31^\circ\text{C}$ に保ちながら2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水(50mL)を内温 15°C 以下で加えた。水(50mL)、クロロホルム(135mL)を加え、分液し、クロロホルム層を有機層として得た。さらに有機層を水(50mL)で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過し、粗液を得た。

【0085】粗液をエバポレータで濃縮し、次いで減圧蒸留して、 $23\sim 52^\circ\text{C}/4.0\text{kPa}$ の留分(1)

(29g)、 $52\sim 61^\circ\text{C}/3.6\sim 4.0\text{kPa}$ の留

分(2)(19g)、 $52\sim 70^\circ\text{C}/1.3\sim 3.6\text{kPa}$ の留分(3)(4g)を得た。GC純度は、留分(1)が68%、留分(2)が98%、留分(3)が97%であった。留分(2)のNMRスペクトルを測定し、主成分は $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ であり、かつ、ジアステレオマーの混合物であることを確認した。

【0086】留分(2)のNMRスペクトル

^1H -NMR(399.8MHz 、溶媒 CDCl_3 、基準:TMS) δ (ppm): 0.90 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 1.20 (d, $J=5.4\text{Hz}$, 3H), $1.50\sim 1.60$ (m, 2H), $3.33\sim 3.50$ (m, 2H), $3.64\sim 3.74$ (m, 1H), $4.23\sim 4.29$ (m, 1H), $4.34\sim 4.41$ (m, 1H)。

【0087】 ^{19}F -NMR(376.2MHz 、溶媒 CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm): -80.9 (1F), -82.3 (3F), -83.1 (3F), -87.4 (1F), -130.7 (2F), -132.7 (1F)。

【0088】またGCにより、留分(1)と留分(3)中に含まれる主成分が $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ であることを確認した。

【0089】[例5] フッ素化反応による $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ の製造例

例4で得た留分(2)と留分(3)を混合し、そのうちの19.5gをR-113(250g)に溶解し、留分溶液を得た。一方、500mLのニッケル製オートクレーブに、 NaF (26.1g)を入れ、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン(R-113、324g)を加えて攪拌し、 -10°C に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速 $5.66\text{L}/\text{h}$ で1時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、前記留分溶液を19.4時間かけて注入した。

【0090】つぎに、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンの1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン溶液($0.01\text{g}/\text{mL}$)を注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が 0.12MPa になったところでオートクレーブの入口バルブを開けて、1時間攪拌を続ける操作を行った。

【0091】さらに、該操作を -10°C から室温にまで昇温する間に4回、その後室温で5回くり返した。この間に、ベンゼンを合計 0.291g 、R-113を合計 45.0g 注入した。その後、窒素ガスを2時間吹き込み、反応混合物をデカンテーションで取り出した。得られた粗液をエバポレータで濃縮して ^{19}F -NMRで生成

物を定量したところ、収率は69%であった。粗液の一部をとって減圧蒸留して、精製された $\text{CF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CFCOOCF}_2\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ を得た。生成物はジアステレオマーの混合物であった。

【0092】沸点：46～51℃/5.2kPa。

【0093】ハイレゾリューションマスペクトル(CI法) 664.9496 (M+H, 理論値： $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{F}_{24}\text{O}_4=664.9492$)。

【0094】 ^{19}F -NMR (564.6MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$ 、基準： CFCI_3) δ (ppm)：-80.6 (1F), -80.8 and -80.9 (3F), -81.6～-83.1 (2F), -82.6 (6F), -82.8 (3F), -86.7 (1F), -87.4 (1F), -87.5 (1F), -130.6 (4F), -132.2 (1F), -145.7 and -145.9 (1F)。

【0095】 ^{13}C -NMR (150.8MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$ 、基準： CDCl_3) δ (ppm)：100.26 and 100.28, 102.8, 106.8, 107.0, 116.0, 116.2, 116.5 and 116.6, 117.4, 117.

5, 117.9, 117.9, 152.2 and 152.3。

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、これまで合成が困難であった化合物(式B)や、経済的に不利な方法で合成されていた化合物(式B)を、化合物(式A)から短工程かつ高収率で製造できる。化合物(式A)は一般に入手しやすく、合成も容易であり、かつ、安価であり、種々の構造の化合物が入手可能である。

【0097】また、式A中の R^{a} 、さらには R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{e} の構造を適宜選択することにより、フッ素化時の溶媒に溶解しやすくなり、液相中でフッ素化反応を進ませうことから、フッ素化反応を高収率で実施でき、熱分解反応の原料となりうる化合物(式A)を有利に製造できる。

【0098】特に、式A中の R^{a} の構造を適宜選択することにより、生成物(式B)、(式C)の分離が不要となる。さらに、生成した化合物(式C)を、化合物(式B)として再び化合物(式A)との反応にリサイクルすることにより、連続プロセスで化合物(式B)を製造できる。さらに、本発明によれば、フッ素樹脂原料として有用な新規な化合物が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
C08F 34/00
// C07B 61/00 300

FI テーマコード*(参考)
C08F 34/00
C07B 61/00 300

(72)発明者 立松 伸
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 室伏 英伸
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 佐藤 正邦
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AC26 AC30 BA02 BA06
BA33 BC10 BC13 BD70 BM10
BM71 GP01 GP20 KA31
4H039 CA21 CG90
4J100 AE38P AE39P AR32P AU28P
BB01P BB17P CA01

